

CH 646 438 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 F 17/00
C 07 D 213/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

646 438

⑲ Gesuchsnummer: 6003/81

⑳ Anmeldungsdatum: 17.09.1981

㉔ Patent erteilt: 30.11.1984

㉕ Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1984

㉗ Inhaber:
Lonza AG, Gampel/Wallis. Geschäftsleitung,
Basel

㉘ Erfinder:
Hardt, Peter, Dr., Visp

㉙ Verfahren zur Herstellung von Cobalt-dicyclopentadienyl.

㉚ Es wird die Herstellung von Cobaltocen aus Cobaltchlorid und Cyclopentadienyl-Natrium beschrieben, wobei die Charakteristik aus dem Einsatz von Acetonitril als Lösungsmittel und aus der Isolierung des gesuchten Produktes durch Auskristallisieren besteht.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Cobalt-dicyclopentadienyl (Cobaltocen) aus den entsprechenden Alkali- oder Erdalkalicyclopentadienylen und den wasserfreien Halogeniden des Cobalts in organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart von Acetonitril durchführt.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Ammoniak und/oder Ammoniakat durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Cobaltocen aus der Acetonitrillösung durch Kristallisation isoliert.
4. Verwendung von Cobaltocen, erhalten nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1, gelöst in Acetonitril, als Katalysatorlösung für die Herstellung von 2-Picolin aus Acetonitril und Acetylen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung des Cobalt-dicyclopentadienyl (Cobaltocen), welches als Katalysator für die Herstellung von 2-substituierten Pyridinen aus Nitrilen und Acetylen seine Verwendung findet.

Es ist bekannt, Cobaltocen aus Cobaltchlorid und Natriumcyclopentadienyl mit einem Äther, wie z.B. 1,2-Dimethoxyäthan oder Tetrahydrofuran, als Lösungsmittel herzustellen und die Isolierung des Produktes durch Heraussublimierung zu bewerkstelligen (R.B. King, Organometallic Synthesis 1, 1965, Seiten 70 bis 71, GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 5, Teil 1, Seiten 359 bis 367). Ebenso ist bekannt, für die Herstellung von Cobaltocen anstelle von Cobaltchlorid Cobaltchlorid-Hexaammoniakat oder Cobaltchlorid/Ammoniak zu verwenden, wobei auch hier Tetrahydrofuran als Lösungsmittel benötigt wird (DE-PS 1 206 897 und DE-PS 1 223 839).

Alle diese Verfahren sind infolge der in ihnen enthaltenen Sublimierungsstufen relativ aufwendig und es besteht die Tendenz, dass es durch die Verwendung von Äthern, wie Dimethoxy-äthan oder Tetrahydrofuran, als Lösungsmittel zur Bildung von gefährlichen Peroxiden kommt. Dies kann vor allem bei einer grosstechnischen Erzeugung von Cobaltocen zu sehr ernsthaften Problemen führen.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu beseitigen, d.h. die Sublimation durch ein anderes Isolierverfahren zu ersetzen.

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass man als Lösungsmittel Acetonitril verwendet.

Die Vorteile des Acetonitrils als Lösungsmittel bestehen darin, dass es in der Wärme relativ gute Lösungseigenschaften besitzt und vor allem darin, dass die entstehende Lösung von Cobaltocen in Acetonitril direkt in den Herstellungsprozess für 2-Picolin aus Acetonitril und Acetylen eingeschleust werden kann. Das Cobaltocen muss somit für den genannten Zweck nicht mehr isoliert werden.

Wird die Verwendung von Cobaltocen als Katalysator für ein anderes 2-substituiertes Pyridin ins Auge gefasst, so lässt sich das Cobaltocen auch in grösseren Ansätzen für die Zwischenlagerung leicht durch Kristallisation aus Acetonitril isolieren.

Zweckmässig wird wie folgt vorgegangen:

Das benötigte Acetonitril wird in ein geeignetes Gefäss, welches mit Rührvorrichtung, Thermometer, Heizvorrichtung, Rückflusskühler und Gaseinlass- und -auslassvorrichtung ausgestattet ist, vorgelegt und auf 25 bis 80°C, vorzugsweise auf 50 bis 60°C, erwärmt. Wasserfreies CoCl_2 wird por-

tionenweise zugegeben und die entstandene Lösung vorteilhaft mit NH_3 durch Einleiten gesättigt.

Das Mol-Verhältnis zwischen Acetonitril und CoCl_2 ist nicht kritisch. Es beträgt zweckmässig 5 bis 200 zu 1, vorzugsweise 8,5 bis 48 zu 1. Wird anstelle von CoCl_2 dessen Hexaammoniakat, also $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ eingesetzt – dafür kann die Sättigung mit NH_3 entfallen – so beträgt das Mol-Verhältnis vorteilhaft 100 zu 1.

Die stöchiometrische Menge Na-cyclopentadienyl wird hinzugefügt und die sofort einsetzende NH_3 -Bildung durch allmähliches Erwärmen auf Rückflusstemperatur unterstützt. Nach 1- bis 2-stündigem Kochen bei obiger Temperatur wird auf 70°C abgekühlt und die heisse dekantierte Cobaltocenlösung filtriert. Wird diese Lösung als Katalysatorlösung für die Herstellung von 2-Picolin aus Acetonitril und Acetylen verwendet, kann sie direkt eingesetzt werden. Braucht man aber das Cobaltocen als Katalysator für andere Zwecke, so wird obiges Filtrat auf 0°C abgekühlt, das Cobaltocen kristallisiert aus, kann isoliert und im Vakuum (0,01 Torr/20°C) getrocknet werden.

Durch Einengen der Mutterlauge und nochmaliges Auskristallisieren bei 0°C kann die Ausbeute erheblich verbessert werden. Die Totalausbeute beläuft sich auf 70 bis 84% der Theorie, berechnet auf das eingesetzte CoCl_2 .

Als eine Variante des geschilderten Vorgehens kann folgendes angesehen werden:

Anstelle des Acetonitrils wird die Mutterlauge einer vorherigen Cobaltocenherstellung als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Alle Operationen werden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argon- oder Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

Beispiel 1

Eine bei 50 bis 60°C hergestellte Lösung von 87,9 g CoCl_2 in 1,5 Liter Acetonitril wurde bei 20°C mit NH_3 gesättigt und anschliessend bei kräftiger Durchmischung mit 121,5 g Natriumcyclopentadienyl versetzt. Die einsetzende NH_3 -Entwicklung wurde durch Erwärmen auf Rückflusstemperatur vervollständigt. Man liess bei 70°C absetzen, dekantierte die Cobaltocen-Lösung ab und wusch den Rückstand zweimal mit je 100 ml Acetonitril. Aus der auf 0°C gekühlten Lösung konnte das ausgefallene Cobaltocen abgetrennt und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 95,5 g Cobaltocen.

Durch Einengen der Mutterlauge auf ca. 700 ml und Stehenlassen bei 0°C konnten weitere 11,7 g Cobaltocen gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 83,7%, berechnet auf das CoCl_2 .

Beispiel 2

1,5 Liter Mutterlauge aus einer Cobaltocenherstellung gemäss Beispiel 1 und 88,3 g CoCl_2 wurden mit NH_3 gesättigt, mit 124,1 g Natriumcyclopentadienyl versetzt. Man liess das Ganze 1 Stunde am Rückfluss kochen, dekantierte die Cobaltocen-Lösung ab, wusch mit frischem Acetonitril nach und erhielt nach dem Kristallisieren lassen, Trennen und Trocknen 105,4 g Cobaltocen.

Die Ausbeute betrug 82%, berechnet auf das CoCl_2 .

Beispiel 3

20 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und 450 ml Acetonitril wurden mit 15,4 g Natriumcyclopentadienyl versetzt und analog Beispiel 1 behandelt und aufgearbeitet.

Ausbeute 12,4 g Cobaltocen.

Die Ausbeute betrug 77,2%, bezogen auf das $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Beispiel 4

15,3 g CoCl_2 und 300 ml Acetonitril wurden mit 20,4 g

Natriumcyclopentadienyl versetzt und analog Beispiel 1 behandelt und aufgearbeitet.

Ausbeute 15,6 g Cobaltocen.

Die Ausbeute betrug 70%, berechnet auf das CoCl_2 .

Beispiel 5

6,4 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ in 110 g Acetonitril wurden mit 4,8 g Natriumcyclopentadienyl versetzt und während 90 Minuten schrittweise auf Rückflusstemperatur erwärmt, bis kein

Ammoniak mehr freigesetzt wurde. Bei 70 bis 75°C wurde direkt in einen Autoklaven mit Rührvorrichtung hineingefiltriert und der Filtrationsrückstand zweimal mit je 110 g heissem Acetonitril nachgewaschen. Nach dem Verschliessen wurde der Autoklav bei 6 bar mit Acetylen gesättigt und auf 200°C erwärmt. Während der nächsten 90 Minuten erhöhte man den Acetylendruck allmählich auf 20 bar. Nach dem Abkühlen, Entspannen und frakt. Destillation wurden 549 g 2-Picolin erhalten, entsprechend 73% der Theorie.